



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
10 DE 41 08 614 A 1

51 Int. Cl.⁵:
C 01 B 33/107

21 Aktenzeichen: P 41 08 614.7
22 Anmeldetag: 17. 3. 91
43 Offenlegungstag: 24. 9. 92

DE 41 08 614 A 1

71 Anmelder:
Chemiewerk Nünchritz GmbH, O-8403 Nünchritz, DE

72 Erfinder:
Roewer, Gerhard, Prof. Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.;
Walter, Holger, Dipl.-Chem., O-9200 Freiberg, DE;
Kühn, Petra, Dipl.-Chem., O-7242 Colditz, DE;
Horlbeck, Wolfgang, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., O-9200
Freiberg, DE; Vogt, Fritz, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.,
O-4090 Halle-Neustadt, DE; Wendlandt, Klaus-Peter,
Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., O-4200 Merseburg, DE;
Brumme, Johannes, Dipl.-Chem. Dr. rer. nat., O-8038
Dresden, DE

54 Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan aus Siliciumtetrachlorid

57 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan aus Siliciumtetrachlorid durch Umsetzung mit Wasserstoff ohne Einsatz von Silicium und ohne Anwendung von Druck. Trichlorsilan wird für die Gewinnung reinsten Siliciums eingesetzt.
Erfindungsgemäß wird ein aus Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid bestehendes Gemisch in einem Mol-Verhältnis von 1 zu 2 bis 15 zu 1 über metallfreie oder metallhaltige, siliciumreiche, mikroporöse Festkörper mit Schicht-, Kanal- oder Hohlraumstruktur bei einer Reaktionstemperatur zwischen 400 und 800°C geleitet.
Vorteile des Verfahrens bestehen in der relativ niedrigen Reaktionstemperatur, im Arbeiten ohne Druck, sowie im Vermeiden des Einsatzes von Siliciummetall und von Katalysatoren bei Anwendung von metallfreiem Festkörper und damit einer größeren Reinheit des erhaltenen Trichlorsilans.

DE 41 08 614 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan aus Siliciumtetrachlorid durch Umsetzung mit Wasserstoff ohne Einsatz von Silicium und ohne Anwendung von Druck. Trichlorsilan wird für die Gewinnung reinsten Siliciums eingesetzt.

Siliciumtetrachlorid entsteht sowohl bei der Hydrochlorierung von Siliciummetall als auch bei der Herstellung von halbleiterreinem Silicium durch thermische Zersetzung von Trichlorsilan.

Obwohl eine Verwertung des Siliciumtetrachlorids zu Ethylsilicaten, synthetischem Quarzglas, pyrogener Kieselsäure, keramischen Materialien und anderen Stoffen bekannt ist, wurde versucht, Siliciumtetrachlorid zur Gewinnung von halbleiterreinem Silicium nach der Umwandlung in Trichlorsilan einzusetzen.

Es sind Verfahren beschrieben, bei denen im Temperaturbereich von 300 bis 700°C Gemische aus Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff in Gegenwart von Katalysatoren über Siliciummetall geleitet und dabei Anteile des Siliciumtetrachlorids bei Atmosphären- oder erhöhtem Druck in Trichlorsilan umgewandelt werden. Die Menge an gebildeten Trichlorsilan wird durch das chemische Gleichgewicht bestimmt, das im gesamten Bereich auf der Seite des Siliciumtetrachlorids liegt und Gehalte bis etwa 20% Trichlorsilan zuläßt. Generell ist zu beachten, daß zugesetztes Siliciummetall als Reaktionskomponente und/oder Katalysator einen Eintrag von Verunreinigungen, wie z. B. Phosphor, Bor, Kohlenstoff und Eisen, bedingt.

Ebenfalls bekannt sind Umwandlungsverfahren, die ohne Einsatz von Siliciummetall arbeiten. Gemäß DE 22 09 267 erfolgt die Herstellung von Trichlorsilan aus Siliciumtetrachlorid und Wasserstoff, indem man bei 600 bis 1200°C im Reaktionsgleichgewicht mit Trichlorsilan und Chlorwasserstoff befindliche Siliciumtetrachlorid/Wasserstoff-Gemische mit einer molaren Zusammensetzung von 1 zu 1 bis zu 50 entnimmt, das Gemisch plötzlich auf unter 300°C abschreckt und dann ggf. nach Kondensation des Rohproduktes und Abtrennung nicht umgesetzten Wasserstoffes die Chlorsilane fraktioniert. In JP 62-2 70 413 reagiert Siliciumtetrachlorid mit Wasserstoff in Gegenwart eines speziellen Katalysators. Als Katalysator wird ein Metall der 8. Nebengruppe auf aktiven Kohlenstoff eingesetzt. WO 85/04 389 beschreibt eine Hochdruckplasma-Hydrierung von Siliciumtetrachlorid. Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid reagieren in Gegenwart von Hochdruckplasma und Borkatalysator zu Trichlorsilan und Dichlorsilan. Nachteilig bei allen diesen Verfahren ist, daß die molaren Konzentrationen von Trichlorsilan im Reaktionsgemisch etwa 20% betragen und daß ein hoher Energieaufwand neben einer aufwendigen Technologie notwendig ist.

Aufgabe der Erfindung ist das Auffinden eines Verfahrens, welches in einer Reaktionsstufe ohne Einsatz von Silicium unter Vermeidung energieintensiver Prozesse und ohne Anwendung von Druck die Umwandlung von Siliciumtetrachlorid in Trichlorsilan durch Umsetzung mit Wasserstoff gestattet.

Erfindungsgemäß werden beim Überleiten von Wasserstoff/Siliciumtetrachlorid-Gemischen sowohl über metallfreie als auch über metallhaltige, siliciumreiche, microporöse Festkörper mit Schicht-, Kanal- oder Hohlraumstruktur in Abhängigkeit von der Temperatur im einmaligen Durchgang bis zu 23 Mol-% Trichlorsilan im Kondensat erhalten.

Das Wasserstoff/Siliciumtetrachlorid-Gemisch wird in einem Mol-Verhältnis von 1 zu 2 bis 15 zu 1 über die erfindungsgemäßen, microporösen Festkörper, die eine Porenweite von 0,3 nm bis 1,5 nm, vorzugsweise von 0,4 nm bis 0,8 nm, aufweisen, bei einer Reaktionstemperatur zwischen 400 und 800°C, bevorzugt zwischen 600 und 750°C geleitet, das entstehende Chlorsilangemisch in einer Kühlanlage bei bevorzugt -50°C verflüssigt, destillativ in die Komponenten getrennt, und Siliciumtetrachlorid in den Kreislauf zurückgeführt.

Die erfindungsgemäßen, siliciumreichen, microporösen Festkörper mit Schicht-, Kanal- oder Hohlraumstruktur sind vorzugsweise kristalline Alumosilicate, Schichtsilicate, Pillared Clays, Silicate, Zeolithe, wie z. B. aluminiumfreies Zeolith, Silicophosphate oder Silicoalumphosphate, wobei ein molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis über 60 bevorzugt wird. Der Festkörper kann Metalle der 8. Nebengruppe, deren Kombinationen sowie Kombinationen mit Metallen der 1., 3., 4. und 6. Nebengruppe mit einem Metallgehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% enthalten.

Vorteile des Verfahrens bestehen in der relativ niedrigen Reaktionstemperatur, im Arbeiten ohne Druck sowie im Vermeiden des Einsatzes von Siliciummetall und von Katalysatoren bei Anwendung von metallfreiem Festkörper und damit einer größeren Reinheit des erhaltenen Trichlorsilans.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ein über Molsieb getrockneter und gereinigter Wasserstoffstrom wurde mit 9 l/h durch einen mit Reinst-Siliciumtetrachlorid beschickten Sättiger bei Temperaturen von 15 bis 35°C geleitet und anschließend von unten kontinuierlich durch einen vertikalen Quarzrohrreaktor eines Durchmessers von 30 mm und einer Länge von 250 mm, in dem sich 14 g eines metallfreien, aluminiumfreien Zeolithen der Korngröße 1,5 mm bis 2 mm mit einer Schütthöhe von 50 mm auf eine Quarzfritte befanden, dosiert. Der Reaktor wurde in einem Rohrofen elektrisch auf eine Reaktionstemperatur von 750°C beheizt. In einer nachgeschalteten Kondensationsvorrichtung wurde das erhaltene Chlorsilangemisch bei -50°C verflüssigt und anschließend destilliert. Wiedergewonnenes Siliciumtetrachlorid wurde in den Prozeß zurückgeführt. Die Reaktion wurde gaschromatografisch verfolgt. Tabelle 1 enthält die Umsetzungsgrade von Siliciumtetrachlorid zu Trichlorsilan bei 750°C in Abhängigkeit vom molaren Wasserstoff/Siliciumtetrachlorid-Verhältnis.

Tabelle 1

Wasserstoff/Siliciumtetrachlorid Mol-Verhältnis	Umsetzungsgrad Mol-% Trichlorsilan
2 : 1	3,4
6 : 1	6,3
8 : 1	12,2
12 : 1	16,6

Beispiel 2

Ein Wasserstoffstrom wurde mit 9 l/h durch einen auf 20°C temperierten Sättiger geleitet, so daß sich ein konstantes Wasserstoff/Siliciumtetrachlorid-Verhältnis von

8 zu 1 einstellte. Verwendet wurde der in Beispiel 1 beschriebene Quarzrohrreaktor. Als Festkörper wurde eine durch Dealuminierung eines NaY-Zeolithes hergestellte ultrastabilisierte und extrahierte Probe mit einem molaren $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis von 80, auf die durch Imprägnieren mit 0,1 N $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ - und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ -Lösungen, anschließendem Trocknen und Glühen während zwei Stunden bei 500°C, jeweils 0,5 Gew.-% dieser Metalle aufgebracht wurden, nach Aktivierung im Wasserstoffstrom eingesetzt. Es wurden analog Beispiel 1 gleichfalls 14 g einer Kornfraktion von 1,5 bis 2 mm verwendet. In Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur, beginnend bei 400°C wurden die in Tabelle 2 aufgeführten molaren Umsetzungsgrade des Siliciumtetrachlorids zum Trichlorsilan erhalten.

750°C beträgt.

Tabelle 2

Temperatur (°C)	Umsetzungsgrad Mol-% Trichlorsilan	
400	0,8	
500	2,4	
600	9,5	
700	18,0	25
750	22,6	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Trichlorsilan aus Siliciumtetrachlorid durch Umsetzung mit Wasserstoff, ohne Einsatz von Silicium, **dadurch gekennzeichnet**, daß ein aus Wasserstoff und Siliciumtetrachlorid bestehendes Gemisch in einem Mol-Verhältnis von 1 zu 2 bis 15 zu 1 über metallfreie oder metallhaltige, siliciumreiche, mikroporöse Festkörper mit Schicht-, Kanal- oder Hohlraumstruktur bei einer Reaktionstemperatur zwischen 400 und 800°C geleitet werden.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporösen Festkörper eine Porenweite zwischen 0,3 nm und 1,5 nm aufweisen.
3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporösen Festkörper eine Porenweite zwischen 0,4 nm und 0,8 nm aufweisen.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die siliciumreichen, mikroporösen Festkörper kristalline Alumosilicate, Schichtsilicate, Pillared Clays, Silicate, Zeolithe, Silicophosphate oder Silicoalumophosphate sind.
5. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die siliciumreichen, mikroporösen Festkörper ein molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Verhältnis über 60 aufweisen.
6. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß die metallfreien, siliciumreichen, mikroporösen Festkörper aluminiumfreie Zeolithe sind.
7. Verfahren nach Anspruch 1 und 4, dadurch gekennzeichnet, daß der metallhaltige siliciumreiche, mikroporöse Festkörper Metalle der 8. Nebengruppe, deren Kombinationen sowie Kombinationen mit Metallen der 1., 3., 4. und 6. Nebengruppe mit einem Metallgehalt von 0,1 bis 20 Gew.-% enthält.
8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktionstemperatur 600 bis

— Leerseite —

THIS PAGE BLANK (USPTO)